Ueber die Möglichkeit einer Zündwilligkeitssteigerung von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinz Heinemann
aus Berlin.

Berlin 1937.

Buchdruckerei u. Verlagsanstalt Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstr. 21

Ueber die Möglichkeit einer Zündwilligkeitssteigerung von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinz Heinemann
aus Berlin.

Berlin 1937.

Buchdruckerei u. Verlagsanstalt Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstr. 21

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren: Dr. A. L. Bernoulli
Dr. F. Bürki

Prof. Dr. Hans Zickendraht
Dekan

Basel, den 11. Februar 1937.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Deckung des deutschen Mineralölverbrauches 5

B. I. Die verschiedenen Braunkohlenschwelverfahren 7

1. Verfahren mit mittelbarer Wärmeübertragung 8

2. Verfahren mit unmittelbarer Wärmeübertragung 10

II. Die Untersuchung der motorischen Eignung von Dieselkraftstoffen 12

III. Der Einfluß der Schwelverfahren auf die Güte von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen 19

1. Destillation des Schwelteeres 19

2. Untersuchung der kreosothaltigen Fraktionen 20

3. Untersuchung der entkreosotierten Fraktionen 23

4. Teilergebnis 26

IV. Der Einfluß der Destillationsbedingungen auf die Güte von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen 28

1. Destillation der Schwelteere 29

2. Untersuchung der kreosothaltigen Fraktionen der Normaldruckdestillation 29

3. Untersuchung der entkreosotierten Fraktionen der Normaldruckdestillation 32

4. Teilergebnis 33

V. Die Abhängigkeit der Zündwilligkeit von der Siedekennziffer bei Braunkohlen-Dieselkraftstoffen 34

Teilergebnis 38

C. Zusammenfassung 38

D. Anmerkungen und Fachschrifttum 40

E. Anhang: Tabellen 41

A. Deckung des deutschen Mineralölverbrauches.

Der Mineralölverbrauch der Welt ist in dauerndem Anstieg begriffen. Der ungeheure Aufschwung der Motorisierung und die Umstelung von Kohle- auf Oelfeuerungsanlagen, vor allen Dingen in der Schiffahrt, haben einen stark gesteigerten Bedarf an fast allen Erzeugnissen der Erdölindustrie, an Benzin, Dieselkraftstoffen, Heiz- und Schmieröl, zur Folge gehabt.

Wenn auch die Welterdölerzeugung mit der Nachfrage bisher ohne weiteres Schritt halten konnte, so ergeben sich doch für erdölarme Länder, wie z. B. Deutschland, gewisse Schwierigkeiten, weil hier der Bedarf an Erdölerzeugnissen zum größten Teil durch Einfuhr gedeckt werden muß. Gerade die erdölarmen Länder, in erster Linie Deutschland, haben deshalb frühzeitig versucht, andere Rohstoffe als Erdöl für die Gewinnung von Treib- und Schmierstoffen nutzbar zu machen. Es wurden Verfahren entwickelt, Kohlen aller Art, Brennschiefer usw. zu verschwelen oder zu „verflüssigen".

Die zur Gewinnung von flüssigen Treibstoffen aus Kohle angewandten Verfahren sind:

1. die katalytische Hochdruckhydrierung von Kohle und von Braunkohlenschwelteer nach den Vorschlägen der *I. G. Farben-Industrie;*
2. das von F. Fischer und H. Tropsch ausgearbeitete Verfahren zur Gewinnung von Benzin, Dieselkraftstoffen, Schmierölen, Flüssiggas und Paraffin aus Wassergas unter Anwendung bestimmter Katalysatoren unter gewöhnlichem Druck bei etwa 200°C;
3. das Verschwelen von Braunkohlen.

Das Verschwelen von Braunkohlen, das in der vorliegenden Arbeit einleitend besprochen werden soll, besteht in einer Wärmebehandlung der Braunkohle bis zu etwa 550° unter Luftabschluß, wobei unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwelkoks die destillierbaren Anteile der Braunkohle als Schwelteer, Schwelwasser und Schwelgase ausgetrieben werden. Der Schwelteer wird weiter zu Benzin, Heizöl, Dieselkraftstoff, Paraffin und Pech verarbeitet.

Welche Bedeutung die Braunkohlenschwelung für die heimische Oelgewinnung hat, zeigen folgende Zahlen (1):

	1934	Veränderung gegen 1933	1935	Veränderung gegen 1934
verschwelte Braunkohle ..	3,77 Mill. t	+ 9,7%	4,2 Mill. t	+ 11,4%
Braunkohlenteer	220 500 t	+ 5,4%	278 000 t	+ 26,4%
Koks mit 6% Wasser	895 700 t	+ 6,9%	878 000 t	— 1,9%

Die Braunkohlenförderung Deutschlands im Jahre 1935 betrug 147,5 Millionen t, wovon etwa 50 Millionen t als schwelwürdig anzusehen sind. Da aber nur 4,2 Mill. t Braunkohle tatsächlich verschwelt worden sind, wurden also nur 8,4% der schwelwürdigen Braunkohlen geschwelt. Von dem erhaltenen Koks wurden 1935 228 000 t in der Braunkohlenindustrie selbst zu Feuerungszwecken verbraucht, so daß 650 000 t für den freien Markt übrig blieben.

Von den
278.000 t Schwelteer wurden
81.000 t hydriert, während
197.000 t blieben, zu denen
19.000 t Kaufteer (Generator- und Schieferteer) kamen, so daß insgesamt
216.000 t 1935 in deutschen Destillationsanlagen aufgearbeitet wurden.

Aus diesen wurden erzeugt:

Kraftstoffe für Vergasermotoren	15 000 t	=	7,0%
Kraftstoffe für Dieselmotoren	36 000 t	=	16,7%
Heizöl	99 000 t	=	45,8%
Spezialöle	1 500 t	=	0,7%
Paraffine	20 700 t	=	9,6%
Pech und Asphalt	11 900 t	=	5,5%
Blasenkoks	17 300 t	=	8,0%
Rest und Aufarbeitungsverlust	14 600 t	=	6,7%
	216 000 t	=	100,0%

Aus der Tatsache, daß heute noch überwiegend Heizöl erzeugt wird, ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß das Bestreben dahin

gehen muß, möglichst viel Dieselkraftstoffe an Stelle von Heizöl zu gewinnen.

Es ist selbstverständlich, daß neben grundsätzlich sparsamstem Verbrauch an Oelen aller Art in ölverbrauchenden Betrieben bei der Teeraufarbeitung alle Anstrengungen gemacht werden müssen, um nicht nur eine hohe Ausbeute an Kraftstoffen, vor allem an Dieselkraftstoffen, zu erzielen, sondern auch möglichst hochwertige Erzeugnisse herzustellen.

Es liegt daher im allgemeinen Interesse zu untersuchen, auf welche Weise und mit welchen Verfahren gute Dieselkraftstoffe mit einwandfreien Zündeigenschaften gewonnen werden können.

Im Verlauf der Arbeit wurde deshalb von vier nach verschiedenen Braunkohlenschwelverfahren hergestellten Teeren ausgegangen. Aus diesen Teeren wurden durch Destillation nach einheitlichen Gesichtspunkten Dieselkraftstoffraktionen hergestellt, die auf ihre motorischen Eigenschaften geprüft wurden. Die Untersuchungen bezweckten:

a) einen etwa vorhandenen Einfluß der Schwelart der Braunkohlen auf die Güte der gewonnenen Dieselkraftstoffe festzustellen
b) den Einfluß der Destillationsbedingungen der Teere auf die Güte der Braunkohlen-Dieselkraftstoffe zu bestimmen
c) Möglichkeiten für eine Kraftstoffverbesserung durch richtiges Schneiden der Fraktionen und durch Mischen verschiedener Fraktionen aufzuzeigen.

B. I. Die verschiedenen Braunkohlen-Schwelverfahren.

Zur Schwelung der Braunkohle (2) dienen Schwelöfen verschiedener Bauart, wobei auf eine möglichst restlose Gewinnung der im Schwelgut enthaltenen bitumischen Stoffe bei niedriger Destillationstemperatur, auf die Gewinnung eines staub- und wasserfreien Schwelteeres mit hohem Paraffin- und geringem Asphaltgehalt, auf die Erzeugung eines reaktionsfähigen, rauchfrei brennenden und leicht entzündlichen Schwelkokses, sowie auf einen möglichst hohen Tagesdurchsatz an Schwelgut bei bester Wärmedurchdringung im Schwelofen Wert gelegt wird.

Nach Art der Wärmeübertragung auf das Schwelgut lassen sich die Schwelverfahren in zwei Gruppen einteilen:

1. *Verfahren mit Außenbeheizung* (mittelbare Wärmeübertragung):
   a) *Rolle*-Oefen
   b) lotrechte Drehöfen nach *Geißen*

2. *Spülgasverfahren* (unmittelbare Wärmeübertragung):
   a) Brikettschwelgeneratoren der *Deutschen Erdöl A. G.* („DEA")
   b) Spülgas-Schwelöfen der *Lurgi - Gesellschaft für Wärmetechnik.*

1. Verfahren mit mittelbarer Wärmeübertragung.

a) Die älteste Ofenbauart, die auch heute noch zahlenmäßig überwiegend in Gebrauch ist, ist der Rolle-Ofen, der, abgesehen von wenigen Verbesserungen, seit 70 Jahren unverändert geblieben ist. Er ist im Fachschrifttum (3) sehr häufig beschrieben worden, so daß hier nur die wesentlichen technischen Einzelheiten und die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale gegenüber anderen Schwelеinrichtungen hervorgehoben werden sollen.

Der Rolleofen besteht aus zwei stehenden, gemauerten Zylindern von 10—12 m Höhe und etwa 1,5 m Durchmesser; zwischen den Zylindern befinden sich die Heizkanäle. Der Ofen wird mit Kohle oder mit Schwelgas so beheizt, daß die Heizgase den stehenden Zylinder in geeigneter Weise von unten nach oben umspülen. Um Wärmeverluste durch Ausstrahlung möglichst zu beschränken, ist der Ofen von einem starken Mauerblock umgeben. In den inneren Zylinder ist ein aus jalousieartig übereinander angeordneten, gußeisernen Ringkragen (Schwelglocken) bestehender Einsatz eingebaut, dessen Halbmesser 70—100 mm geringer als der des Retortenzylinders, und der oben durch eine runde Eisenblechplatte abgeschlossen ist. Die zu verschwelende Kohle wird auf diese Deckelplatte aufgeschüttet, gleitet in den kreisringförmigen Hohlraum zwischen den äußeren Glockenrändern und der inneren Zylinderwand herab, wird hier der durch die Steinmassen des Innenzylinders tretenden Wärme ausgesetzt und verschwelt. Die obere Heizfläche des Ofens bewirkt die Trocknung der Kohle, während die eigentliche Schwelung erst weiter unten vor sich geht. Die Wasser- und Teer-

dämpfe treten durch die Jalousieschlitze der Glocken ins Ofeninnere. Hier befinden sich in verschiedener Höhe Gasabsaugrohre, durch die die Dämpfe und Gase zu Kühl- oder Niederschlagsvorrichtungen geführt werden. Aus den entteerten Schwelgasen werden noch benzinartige leichte Kohlenwasserstoffe durch Waschölbehandlung nach Art der Benzolwäsche in der Steinkohlenkokerei gewonnen. Der heiße Schwelkoks wird durch einen am unteren Ende des Schwelschachtes angebrachten Konus von Zeit zu Zeit abgelassen und mit Wasser gelöscht.

An Stelle der grubenfeuchten Rohbraunkohle mit rund 55% Wassergehalt werden neuerdings zur Erhöhung des Durchsatzes und der Leistungsfähigkeit des Ofens überwiegend Trockenkohlen und Braunkohlenbriketts verschwelt, wodurch eine Erhöhung des Tagesdurchsatzes von 5,2 bis 6,2 t auf 12 bis 14 t Rohkohle erreicht werden kann. Diese trotz allem geringen Durchsätze, sowie die niedrige Teerausbeute, die nur 65—70% der analytisch ermittelten Teermenge beträgt, machen es für die Zukunft wahrscheinlich, daß man neue Rolleöfen nicht mehr bauen wird. Von den 1935 in Mitteldeutschland noch vorhandenen 805 Oefen waren nur 609 in Betrieb, die etwa 33% der Gesamtteermenge erzeugten.

b) Ein neuer und seit 1925 in der Praxis viel angewandter Ofen ist der *lotrechte Drehofen nach Geißen* der Kohlenveredlung und Schwelwerke A. G. Berlin (4). Er erzielt Tagesdurchsätze von über 100 t, umgerechnet auf grubenfeuchte Braunkohle, und Teerausbeuten von über 95% des analytisch ermittelten Teergehaltes. Verschwelt wird vorgetrocknete und entstaubte Braunkohle.

Dieser Ofen besitzt eine Bauhöhe von etwa 7 m bei einem lichten Durchmesser von 2,2 m. Er wird von innen mit eigenerzeugtem Schwelgas beheizt und ist folgendermaßen konstruiert: In die Vertiefungen eines drehbaren eisernen Wellrohrzylinders, dessen Innenfläche von den Heizgasen bespült wird, ragen kragenförmige, feststehende Führungsleisten, die mit Abstand übereinander angeordnet sind. Das Schwelgut gleitet zwischen ihnen und der äußeren Zylinderwand herab und wird hier verschwelt. Durch die Umdrehung des Zylinders wird es dauernd gewendet und bewegt, so daß eine gleichmäßige Wärmedurchdringung erzielt wird. Auch die Wärmeübertragung des Heizgases auf die Heizfläche ist bei dieser Ofenkonstruktion besonders günstig. Die Wasser- und Teerdämpfe sowie die Schwelgase entweichen durch die Lücken zwischen den einzelnen Führungsleisten in einen kreisringförmigen Raum, der den

ganzen Ofen umzieht, und der, um eine vorzeitige Kondensation der verflüssigbaren Schwelerzeugnisse zu verhindern, durch die Heizabgase erwärmt wird. Von hier werden Schwelgas, Wasser- und Teerdämpfe abgesaugt, worauf der Teer auf elektrostatischem Wege abgeschieden wird. In den Vorlagen trennen sich die Kondensate auf Grund ihrer unterschiedlichen spezifischen Gewichte.

33 in Deutschland in Betrieb befindliche lotrechte Drehöfen lieferten 1935 rund 34% der Gesamtschwelteererzeugung.

2. *Verfahren mit unmittelbarer Wärmeübertragung.*

Auf einem ganz anderen Grundsatz der Wärmeübertragung beruhen die Spülgasöfen. Hier schickt man im Gegenstrom durch die zu schwelende, stückige Braunkohle als Wärmeträger heiße Gase, die ihre fühlbare Wärme an das Schwelgut abgeben und die entstandenen gas- und dampfförmigen Schwelerzeugnisse mit sich fortführen. Die verflüssigbaren Schwelerzeugnisse werden aus dem Gasgemisch abgeschieden; ein Teil der Restgase wird verbrannt, um neue Spülgasmengen aufzuheizen.

Voraussetzung für jede Spülgasentteerung ist eine gewisse Stückigkeit und die damit verbundene sperrige Lagerung, die den Durchgang der wärmeabgebenden Spülgase gewährleistet. Angewandt auf die Verschwelung der meist feinkörnigen mitteldeutschen Schwelkohle, erheischen diese Voraussetzungen eine der Schwelung vorangehende mechanische Formgebung, d. h. eine Brikettierung.

a) Eines der wichtigsten Spülgasverfahren ist das in den *Brikett-Schwelgeneratoren der „DEA"* angewandte. In 40 Schwelgeneratoren der Anlage Regis (Altenburg) werden jährlich etwa 500.000 t Briketts durchgesetzt. Es handelt sich bei diesem Schwelgenerator um einen rechteckigen Gaserzeuger mit Korbrost und oben eingehängtem Schwelkasten; die in diesen durch zwei obere Oeffnungen eingefüllten Briketts werden durch von unten aufsteigende heiße Generatorgase entteert. Zur Zwischenentnahme von anteiligen Koksmengen sind an den Seiten der Schwelgeneratoren, etwa in Höhe der Grenze zwischen Schwel- und Vergasungszone, mechanisch betriebene Kratzvorrichtungen angebracht. Der hier nicht ausgetragene Koks wird zur Erzeugung des notwendigen Spülgases im Generator vergast.

b) Das für die Zukunft bedeutendste Spülgas-Schwelverfahren dürfte das nach den Vorschlägen der *Lurgi - Gesellschaft für Wärmetechnik, Frankfurt/Main,* betriebene sein. Der Tagesdurchsatz einer neuzeitlichen Ofeneinheit beträgt 250—300 t Briketts, entsprechend einer Rohkohlenmenge von rund 500—600 t. Es sind zur Zeit in Deutschland im Zusammenhange mit der Durchführung des deutschen Mineralöl-Wirtschaftsplanes der Braunkohle-Benzin A. G. 37 Oefen in Betrieb bzw. in Bau. Es sollen täglich 10.000 t oder rund 3,5 Millionen t Briketts im Jahr, entsprechend rund 8 Millionen t Rohkohle, mit Spülgas entteert werden.

Der Lurgi-Ofen ist in zwei senkrecht übereinander liegende Abteilungen gegliedert, die durch eine Schachtverengung voneinander getrennt sind. Im oberen Teil werden Braunkohlenbriketts durch etwa 220° heiße Spülgase entwässert. Das getrocknete Schwelgut gleitet dann in den eigentlichen senkrechten Schwelschacht, in dem es durch 550° heiße Spülgase entteert wird. Das mit Teer- und Leichtöldämpfen beladene Spülgas-Schwelgasgemisch verläßt den Ofen mit 180° (5). Das untere Ende des Schwelschachtes ist als Kokskühlzone ausgebildet.

Die neben den geschilderten in Deutschland sonst noch bestehenden Schwelverfahren sind entweder Abarten der beschriebenen oder werden zwar praktisch angewandt, sind aber wirtschaftlich ohne Bedeutung.

Die erhaltenen Schwelteere werden einer fraktionierten Destillation, gewöhnlich bei geringem Unterdruck unterworfen, wobei nacheinander Benzin, Traktorenkraftstoff, Dieselkraftstoff, Heizöl und paraffinhaltige Fraktionen übergehen und ein pechartiger Rückstand hinterbleibt.

Die leichteren Fraktionen werden durch Redestillation und Raffination, gewöhnlich mittels Säuren und Laugen, gereinigt. Aus den paraffinhaltigen Fraktionen läßt man das Paraffin in der Kälte auskristallisieren, trennt es mit Hilfe von Filterpressen ab und reinigt es.

Mitunter wird Braunkohlenschwelteer einer Vorbehandlung unterzogen (6), die aus einer Alkoholwäsche besteht; hierbei werden durch selektive Lösungsvorgänge die Kreosote und Harzbildner, die die Oelqualität verschlechtern, entfernt. Aus der alkoholischen Lösung wird ein etwa 48% Kreosot enthaltendes Erzeugnis („Fresol") gewonnen, das als Heizöl dient.

II. Die Untersuchung der motorischen Eignung von Dieselkraftstoffen.

Die Bewertung des Zündverhaltens eines Dieselkraftstoffes erfolgt heute allgemein durch Angabe seiner Cetenzahl. Die Cetenzahl ist ein umgekehrtes Maß für den Zündverzug eines Kraftstoffes, d. h. für die Zeitspanne, die zwischen dem Einspritzbeginn des Kraftstoffes in den Verbrennungsraum und dem Beginn der Verbrennung liegt; je größer der Zündverzug ist, um so schlechter verläuft die Verbrennung im Motor. Der Gang der Maschine wird hart, ihre Leistung fällt ab. Die Cetenzahl ist eine konventionelle Vergleichszahl. Sie gibt den Cetengehalt in Volum-Prozenten einer Mischung aus Ceten und 1-Methyl-Naphthalin an, die in bezug auf die Differenz des Zündverzuges bei 15 und 30 at dem Zündverzug der untersuchten Probe gleicht (7). Ceten ist leichtzündend, 1-Methyl-Naphthalin praktisch nichtzündend. Je höher also die Cetenzahl eines Kraftstoffes, desto geringer ist sein Zündverzug, desto besser sein Zündverhalten. Die Cetenzahl wird bisher nur technisch auf dem Prüfstand in genormten Motoren, z. B. dem Cooperative Fuel Research-(C. F. R.) Motor der *Waukesha Company* gemessen. Eine solche technische Bestimmung ist trotz weitgehender Normung des Prüfmotors mit schwer beherrschbaren motorischen Faktoren behaftet. Das Bestreben der Kraftstoffchemiker ging infolgedessen dahin, die Cetenzahl rein chemisch-analytisch aus von äußeren Bedingungen unabhängigen, jederzeit unverändert neu zu messenden Konstanten des Kraftstoffes zu ermitteln. Sie kann neuerdings auf Grund einer Beziehung zwischen dem Zündverhalten und den im Laboratorium gemessenen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Dieselkraftstoffe aus physikalischen Kennzahlen, vor allem dem Parachor (8) und der Siedekennziffer (9) bestimmt werden.

Diese an einer großen Anzahl von Kraftstoffen erprobte analytische Methode (10), die in vorliegender Arbeit fast ausschließlich angewandt wurde, beruht auf der Aufstellung einer Kurve, die die Abhängigkeit der Cetenzahl vom Parachor bzw. von der Dichte bei gleicher Siedekennziffer (290) gibt. Aus der Kurve läßt sich die

Cetenzahl eines Kraftstoffes für die Siedekennziffer 290 aus seinem Parachor bzw. seiner Dichte entnehmen. Die Umrechnung auf die der wirklichen Siedekennziffer entsprechende Cetenzahl geschieht dann mittels eines Korrekturfaktors von 0,25 je Einheit nach der Formel:

$$Cz = Cz_{290} - (290\text{-}Kz) \cdot 0{,}25$$

Es bedeutet:

Cz = Cetenzahl
Cz_{290} = Cetenzahl bei der Siedekennziffer 290
Kz = Siedekennziffer des zu untersuchenden Kraftstoffes.

Ist der Kraftstoff, wie dies z. B. bei Braunkohlen-Dieselkraftstoffen der Fall ist, kreosothaltig, so tritt ein weiterer Faktor von 0,5 für je 1% Kreosotgehalt (= K) hinzu, so daß die endgültige Formel lautet:

$$Cz = Cz_{290} - (290\text{-}Kz) \cdot 0{,}25 + 0{,}5 \cdot K \qquad (10)$$

Neben der Zündwilligkeit sind für die motorische Eignung eines Dieselkraftstoffes noch sein Stockpunkt und seine Viskosität von Bedeutung. Hat der Kraftstoff einen hohen Stockpunkt, so ist er trotz der im Motor herrschenden Temperatur mitunter zu zähflüssig, so daß die Zuführung des Kraftstoffes vom Brennstoffbehälter über Rohrleitung und Filter behindert wird und schließlich sogar die Düsen verstopft werden.

Die nötigen physikalischen Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

1. Die *Bestimmung der Dichte* erfolgte im Pyknometer bei 20° C (11).

2. Der *spez. Parachor* (12), mit dessen Hilfe die Cetenzahl errechnet wird, ergibt sich aus der Oberflächenspannung nach:

$$p = \frac{1}{d} \cdot \delta^{1/4}, \qquad (13)$$

wobei:

p = spez. Parachor
d = Dichte
δ = Oberflächenspannung.

Die *Oberflächenspannung* wird aus der Steighöhe und der Dichte nach der Formel:

$$\delta = h \cdot d \cdot y$$

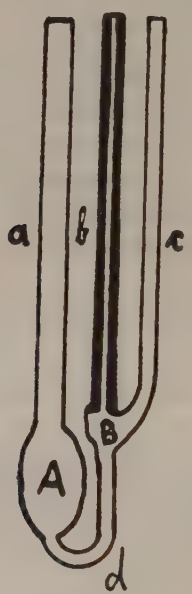
errechnet.

h = Steighöhe des Kraftstoffes

d = Dichte des Kraftstoffes

y = Apparatkonstante.

Die *Steighöhe* wurde im Steighöhengerät nach Ubbelohde (14) (s. Bild) gemessen. In das Gerät wird durch das Rohr a der zu messende Kraftstoff gegeben, bis der gebogene Rohransatz d gefüllt ist. Verschließt man nun Ansatz c und bläst von a aus Luft ein, so wird die Flüssigkeit in die Kapillare b gedrückt. Wird jetzt das Rohr c wieder geöffnet, so tritt Luft in das Gefäß B und zerreißt die Flüssigkeitssäule. Es bildet sich am unteren Ende der Kapillare b ein Tropfen, das „hängende Niveau" aus. Die Flüssigkeit läuft aus der Kapillare an den Wänden von B ab, bis die Ober-



flächenspannung des hängenden Tropfens die Flüssigkeitssäule in b zu tragen vermag, deren Meniskus an einer Skaleneinteilung abgelesen wird. Die Höhe der Flüssigkeitssäule ist die Steighöhe. Die Messung erfolgt im Thermostaten bei 20° C, da Steighöhe und Dichte bei gleicher Temperatur gemessen werden müssen.

3. Die *Siedekennziffer* (9) ergibt sich bei der Siedeanalyse nach Engler. Sie ist ein Mittelwert, den man erhält, wenn

100 ccm des Kraftstoffes in der genormten Apparatur so überdestilliert werden, daß 2 Tropfen/sec übergehen; die Siedetemperatur wird jeweils abgelesen, nachdem 5, 15, 25, 35 usf. bis 95 ccm übergegangen sind. Die auf diese Weise festgestellten 10 Temperaturen werden addiert, die Summe wird schließlich durch 10 dividiert.

4. Der *Kreosotgehalt* wurde nach der Differenzmethode (15) ermittelt, indem im graduierten Rohr 25 ccm Kraftstoff, 25 ccm Benzol und 50 ccm 13,5%ige Natronlauge geschüttelt werden. Die Volumenzunahme der Lauge wird nach Absitzen abgelesen. Da diese Zunahme gleich der Menge aufgenommenen Kreosots ist, entspricht sie ¼ des Kreosotgehaltes in Prozenten.

5. Der *Stockpunkt* wurde folgendermaßen bestimmt (16): Der Kraftstoff wird bis zu einer Marke in einen mit einem Thermometer versehenen Zylinder gefüllt, dieser mittels Korkes in einen 3—4 cm weiteren, als Luftmantel dienenden Zylinder eingesetzt und das Ganze in einer Kältemischung langsam abgekühlt. Durch vorsichtiges Kippen wird festgestellt, ob der Kraftstoff noch flüssig ist. Der Punkt, bei dem er völlig erstarrt, die Thermometerkugel, die gerade in die Flüssigkeit eintauchen soll, also eingefroren ist, ist der Stockpunkt. Die Bestimmung des Stockpunktes ist sehr subjektiv; ihr analytischer Wert ist daher umstritten.

Bei der Bestimmung einiger der unter 1—5 aufgeführten Kennzahlen hochsiedender Kraftstoff-Fraktionen ergeben sich häufig Schwierigkeiten insofern, als die erforderlichen Messungen durch starken Paraffingehalt behindert sind. So tritt z. B. während der Bestimmung der Siedekennziffer beim Uebergehen der höchstsiedenden Anteile eine thermische Spaltung auf; die Spaltprodukte erniedrigen die Siedetemperatur, führen also zu einem falschen Bilde.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der ebenfalls durch den Paraffingehalt hervorgerufenen Verstopfung der Kapillaren im Steighöhengerät und im Pyknometer bei 20° C.

Zur Ueberwindung dieser Hindernisse wurden zwei Kunstgriffe angewandt, durch die es ermöglicht wird, die Cetenzahlen auch paraffinreicher Kraftstoffe auf analytischem Wege in folgender Weise zu ermitteln.

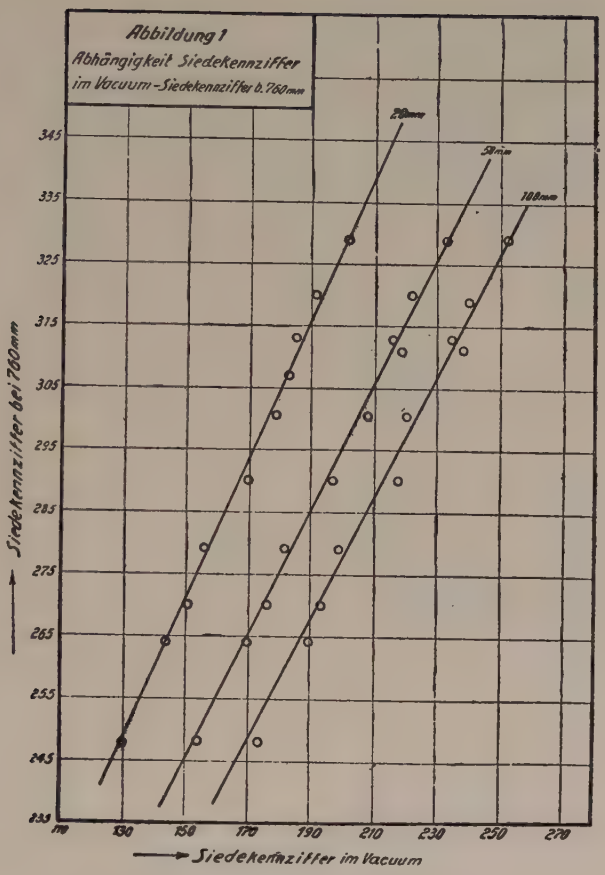
Auf Grund der Ueberlegung, daß zwischen den Siedekennziffern im Vakuum und bei Atmosphärendruck eine direkte, wahrscheinlich geradlinige Abhängigkeit bestehen muß, die eine Umrechnung der

Daten ineinander erlaubt, wurde ein *Verfahren zur Bestimmung der Siedekennziffer im Vakuum* ausgearbeitet und eine Tafel aufgestellt, die die Umrechnung der bei Drucken von 20, 50 und 100 mm Hg gemessenen Siedekennziffern in die entsprechenden Werte bei 760 mm gestattet.

Die analytische Bestimmung der Siedekennziffer im Vakuum ermöglicht es, auch stark paraffinhaltige Kraftstoffe ohne Spaltung nach folgender Vorschrift zu destillieren:

100 ccm paraffinhaltiges Destillationsgut werden in einem 250 ccm fassenden, 19 cm hohen Claisenkolben aus Jenaer Glas gefüllt, dessen Kapillartubus einen Durchmesser von 3 cm, dessen Thermometertubus einen solchen von 2 cm hat. Der Destillieransatz von 25 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser befindet sich 13,5 cm über dem Kolbenboden. An den Ansatz schließt sich das in genormten Engler-Apparaten übliche Luftkühlrohr an; als Vorlage dient ein mit einem Aufsatz versehener Meßzylinder, der mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Hier mündet auch die Vakuumleitung, in die im Nebenschluß ein Manometer eingeschaltet ist. Der Kolben wird in einem Babo-Trichter erhitzt, die Siedetemperatur mit einem Engler-Thermometer gemessen. Die Destillation soll möglichst so vor sich gehen, daß 2 Tropfen/sec destillieren, doch ist dies bei stark schäumendem Destillationsgut nicht immer zu erreichen. Die Ablesung der Temperaturen zur Ermittlung der Siedekennziffer erfolgt wie bei der üblichen Engler-Destillation.

Die Siedekennziffer von 12 beliebig gewählten Kraftstoffen wurde nach der vorstehenden Arbeitsweise bei 20, 50, 100 und 760 mm Hg-Druck gemessen (Zahlentafel 1), worauf die Siedekennziffern im Vakuum als Funktion der Siedekennziffern bei 760 mm aufgetragen wurden; hierbei ergab sich die erwartete Linearität, die eine einfache Ablesung des der Siedekennziffer im Vakuum entsprechenden Wertes bei Atmosphärendruck gestattet (Abb. 1).



Zahlentafel 1.

Kraftstoff	Siedekennziffern bei: 760 mm	20 mm	50 mm	100 mm
I	248	130	154	175
II	264	144	170	190
III	270	151	176	193
IV	279	156	182	198
V	290	170	197	218
VI	301	179	208	220
VII	307	183	—	—
VIII	311	—	219	239
IX	313	185	216	235
X	319	—	—	240
XI	320	190	220	—
XII	329	202	233	253

Um die Cetenzahlen von solchen Kraftstoff-Fraktionen, die infolge ihres hohen Paraffingehaltes die Kapillaren der Meßgeräte bei 20° C verstopfen würden, auf analytischem Wege zu bestimmen, wurde das unbekannte Ausgangsöl in bestimmtem Verhältnis mit einem sehr dünnflüssigen Oel von bekannten Kennzahlen gemischt. Da sich die physikalischen Größen der Mischung additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen (17), wurden die erforderlichen Messungen mit der Mischung vorgenommen und aus den Ergebnissen die Kennzahlen des Ausgangsöles nach der folgenden Forme errechnet:

$$100\ z = \alpha \cdot x + \beta \cdot y$$

$$x = \frac{100z - \beta \cdot y}{\alpha}$$

z = Konstante der Mischung
x = Konstante des Ausgangsöles
y = Konstante des zugesetzten Oeles
α = Prozente Ausgangsöl
β = Prozente zugesetzes Oel.

III. Der Einfluß der Schwelverfahren auf die Güte von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen.

Um festzustellen, ob die Schwelart der Braunkohle einen Einfluß auf die motorische Eignung der aus den Schwelteeren zu gewinnenden Dieselkraftstoffe besitzt, wurden vier nach verschiedenen Verfahren im Großbetrieb erzeugte Schwelteere untersucht, und zwar:

1. ein Spülgasteer (in den Abbildungen mit I bezeichnet),
2. ein S. 11 vorbehandelter Rolle-Ofen-Teer (in den Abbildungen mit II bezeichnet),
3. ein Geißen-Ofen-Teer (in den Abbildungen mit III bezeichnet),
4. ein Rolle-Ofen-Teer (in den Abbildungen mit IV bezeichnet).

1. Destillation des Schwelteeres.

Die Ausgangsteere wurden im Vakuum destilliert. Zu diesem Zwecke wurde eine Teermenge von 7,2 Liter in eine Eisenblase von 20 Liter Fassungsvermögen gefüllt, der Blasendeckel gut gedichtet und durch die beiden Fraktionieraufsätze mittels Korkstopfens eine Kapillare und ein Aufsatz mit Thermometer und 1,50 m langem Kühlrohr eingeführt, über dessen unteres Ende ein mit kaltem oder warmem Wasser beschickbarer Kühlmantel gezogen war. Während des Anheizens der Blase wurden die Schrauben des Deckels dauernd nachgezogen, um ein möglichst gutes Vakuum zu erhalten. Es wurde fraktioniert destilliert und jeweils nach Uebergang von 900 bezw. 450 ccm unter gleichzeitiger Ablesung der Temperatur die Vorlage gewechselt. Auf diese Weise wurden, je nach der Beschaffenheit des Teeres, 5—12 Fraktionen erhalten. Nachdem das im Teer enthaltene Wasser überdestilliert war, sank der Druck im allgemeinen ab und schwankte dann ungefähr zwischen 18 und 30 mm Hg. Die Destillation wurde abgebrochen, wenn das Destillat so paraffinhaltig war, daß es bei Zimmertemperatur in der Vorlage erstarrte. Die stark wasserhaltige, erste Fraktion wurde, nach einer groben Wasserabtrennung im Scheidetrichter, mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert; sodann wurden die erforderlichen physikalischen Kennzahlen der einzelnen kreosothaltigen Rohfraktionen, nämlich Dichte, Steighöhe, Siedekennziffer und Kreosotgehalt gemessen und aus ihnen Parachore und Cetenzahlen errechnet (Anhang: Tab. I—IV).

2. *Untersuchung der kreosothaltigen Fraktionen.*

Stellt man die Abhängigkeiten:

Dichte	—	Siedekennziffer
Parachor	—	Siedekennziffer
Cetenzahl	—	Siedekennziffer

für die aus den vier Schwelteeren erhaltenen Fraktionen graphisch dar, so erhält man die folgenden, inhaltlich miteinander übereinstimmenden Bilder (Abb. 2, 3, 4). Dieser Zusammenhang rechtfertigt eine gemeinsame Betrachtung aller drei Abbildungen.

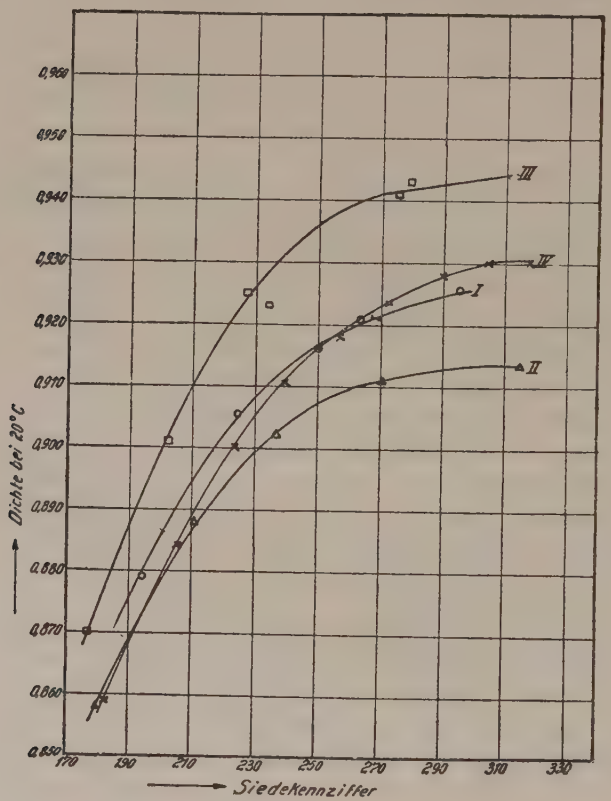


Abbildung 2.

Abhängigkeit Dichte-Siedekennziffer von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei Vakuumdestillation der Teere.

Die Kurve der aus dem Geißenofenteer III erhaltenen Fraktionen weicht am stärksten von den Kurven der übrigen Teere ab. Sie ist in Abb. 2 nach der Seite der hohen Dichten, in Abb. 3 nach der Seite der niedrigen Parachore und in Abb. 4 nach der Seite der kleinen Cetenzahlen verschoben. Der Geißenofenteer III weist also im Vergleich zu den übrigen untersuchten Teeren hinsichtlich des Zündverhaltens seiner Fraktionen die ungünstigsten Werte auf. Der

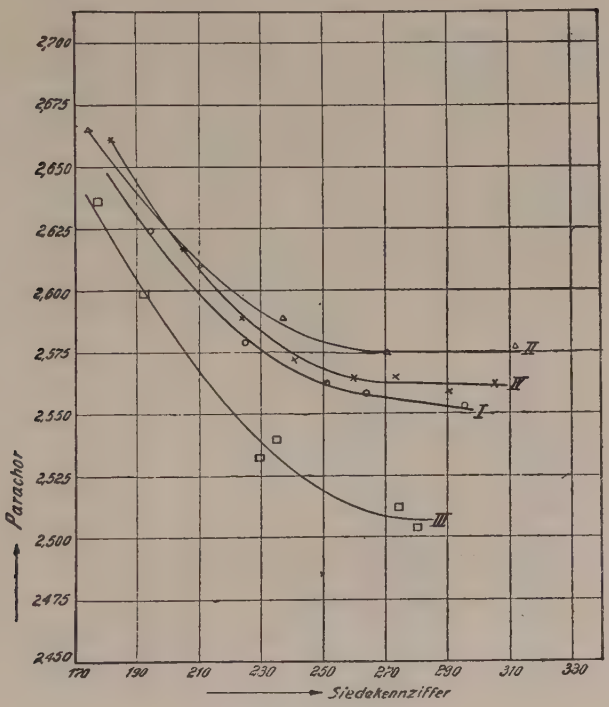


Abbildung 3.

Abhängigkeit Parachor-Siedekennziffer von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei Vakuumdestillation der Teere.

vorbehandelte Rolleofenteer II zeigt in allen drei Abbildungen die besten Werte. Die Kurven des Spülgas- (I) und des Rolleofen-Teeres (IV) liegen ziemlich eng beieinander und verlaufen zwischen denen der anderen Schwelteere. Jedoch zeigen die Abbildungen die folgenden Unterschiede. Während die Kurve des Teeres IV in Abb. 2 bei einer Siedekennziffer von etwa 195 die des Teeres II und bei einer Siedekennziffer von etwa 260 die des Teeres I schneidet, tritt

in Abb. 3 nur ein Schnittpunkt der Kurven IV und II bei einer Siedekennziffer von etwa 200 auf, während sich in Abb. 4 nur die Kurven IV und I bei einer Siedekennziffer von etwa 240 schneiden. Dies macht deutlich, daß bei der im großen und ganzen guten Uebereinstimmung im Kurvenverlauf der drei Abhängigkeiten auch die Bestimmung von Dichte und Siedekennziffer oder Parachor und Siedekennziffer allein genügt, um eine einigermaßen ausreichende Angabe über das Zündverhalten der Dieselkraftstoffe eines Teeres zu

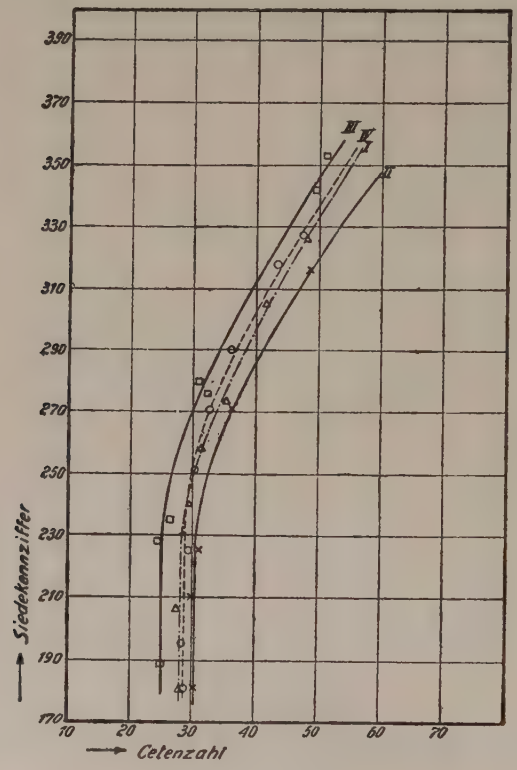


Abbildung 4.

Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei Vakuumdestillation der Teere.

erhalten. Um jedoch eine wirklich befriedigende Aussage machen zu können, ist die Kenntnis der Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer erforderlich, die genauer ist, weil sie in der Berechnung der Cetenzahlen die Siedekennziffern, die mit steigender Reihe einen

größeren Einfluß auf die Zündwilligkeit gewinnen, sowie den Kreosotgehalt des Kraftstoffes berücksichtigt.

Der Unterschied im Zündverhalten der Kraftstoffe der beiden Rolleofen-Teere erklärt sich aus der Tatsache, daß der Rolleofen-Teer II, im Gegensatz zu dem Rollofen-Teer IV, einer Spritwäsche, also einer Vorbehandlung unterworfen war, durch die Kreosote und Harzbildner, d. h. schlecht zündende Bestandteile, entfernt worden sind (s. S. 11). Man kann daher die beiden Teere so betrachten, als ob sie mittels verschiedener Verfahren erhalten worden wären.

Für die Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer liegen die fast gleichartig verlaufenden Kurven der vier Teere eng beieinander (Abb. 4). Der höchste Unterschied, der für die Cetenzahlen der vier Teere bei gleicher Siedekennziffer auftritt, beträgt 7 Cz. Die Differenzen der Cetenzahlen vergrößern sich mit zunehmender Siedekennziffer. Läßt man den die vergleichsweise ungünstigsten Werte aufweisenden Geißenofen-Teer III einmal außer Betracht, so betragen die größten Unterschiede bei der Siedekennziffer 220 nur 1,5 Cz, bei der Siedekennziffer 310 jedoch 4,5 Cz (Zahlentafel 2).

Zahlentafel 2.

Siedekennziffer	Cetenzahlen von Fraktionen aus den Teeren I	II	III	IV
190	28,5	29,5	25,0	28,5
220	28,5	30,0	25,0	28,5
250	31,0	32,5	27,0	29,5
270	34,5	36,0	30,0	32,5
290	39,0	41,0	34,0	37,0
310	43,5	46,5	39,5	42,0

I = Spülgasteer,
II = vorbehandelter Rolle-Ofen-Teer,
III = Geißen-Ofen-Teer,
IV = Rolle-Ofen-Teer.

3. *Untersuchung der entkreosotierten Fraktionen.*

Alle bisher im Verlauf der Arbeit untersuchten Oele waren mehr oder weniger kreosothaltig; es wurde beobachtet, daß die paraffinreichsten Teere auch die kreosothaltigsten waren. Der Kreosotgehalt setzt aber bekanntlich die Zündwilligkeit der Dieselkraftstoffe

herab und gefährdet außerdem durch Korrosionswirkung die Werkstoffe der Kraftstoffbehälter und -zuleitungen. Deshalb wird der Kreosotgehalt von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei der industriellen Gewinnung bis auf etwa 2—3% herabgesetzt. Aus diesem Grunde wurden nun im Verlauf der weiteren Untersuchungen die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen entkreosotiert.

Entfernung der Kreosote.

Der Kreosotgehalt wurde zunächst mittels der Differenzmethode (18) bestimmt und der Kraftstoff dann mit der 1½fachen der auf Phenol berechneten Menge 8%iger NaOH ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen der kreosothaltigen Lauge wurde an einer Probe durch nochmaliges Schütteln mit Natronlauge nach dem Absitzen an der Farbe der Lauge festgestellt, ob alles Kreosot entfernt war. War dies nicht der Fall, wurde bis zur vollkommenen Entfernung weiter mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die entkreosotierte Fraktion, das sogenannte „Neutralöl", wurde dann bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Beim Schütteln mit Natronlauge trat einige Male Emulsionsbildung auf, die jedoch durch vorsichtiges Erwärmen beseitigt werden konnte. Schließlich wurden die zur Cetenzahlbestimmung nötigen Kennzahlen der einzelnen kreosotfreien Fraktionen gemessen. (Anhang: Tab. V—VIII).

Betrachtet man nun die Siedekennziffer-Cetenzahl-Abhängigkeit der Neutralöle der vier Teere (Ia bis IVa), so ergibt sich eine Veränderung gegenüber den kreosothaltigen Fraktionen dahin, daß die Höchstunterschiede größer geworden sind. Sie betragen bei der Siedekennziffer 220 4 Cz, bei der Siedekennziffer 310 8,5 Cz. Die Teere haben gleichsam die Plätze vertauscht; die ungünstigsten Werte zeigt nicht mehr der Geißenofenteer IIIa, sondern der Rolleofen-Teer IVa, während am besten nach wie vor die Fraktionen des vorbehandelten Rolleofen-Teeres IIa sind. Erwartungsgemäß sind alle vier Kurven der Neutralöle gegenüber den kreosothaltigen Oelen nach der Seite der höheren Cetenzahlen verschoben (Zahlentafel 3; Abb. 5).

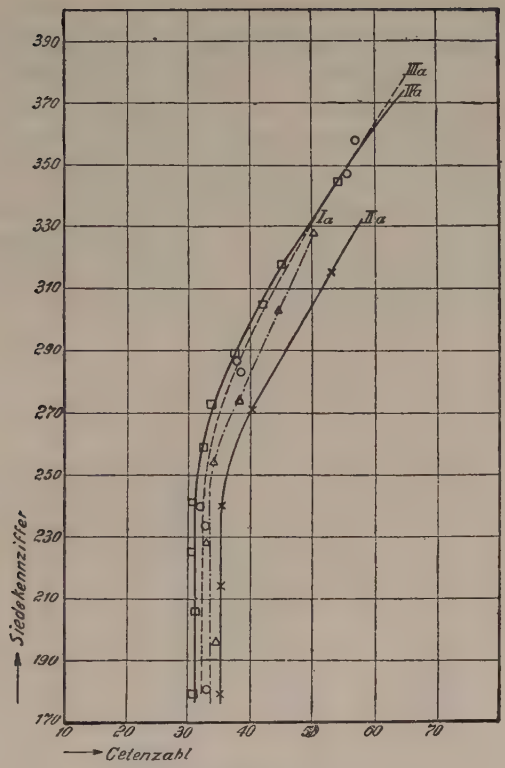


Abbildung 5.

Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer der Neutralölfraktionen von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei Vakuumdestillation der Teere.

Zahlentafel 5.

Siedekennziffer	Cetenzahlen von Fraktionen aus den Teeren			
	Ia	IIa	IIIa	IVa
190	33,0	35,0	32,5	31,0
220	33,0	35,0	32,5	31,0
250	33,5	36,0	33,0	31,5
270	37,0	40,0	35,5	33,5
290	41,5	45,5	39,5	37,5
310	46,0	51,5	44,0	43,0

Ia = entkreosotierter Spülgasteer,
IIa = entkreosotierter vorbehandelter Rolle-Ofen-Teer,
IIIa = entkreosotierter Geißen-Ofen-Teer,
IVa = entkreosotierter Rolle-Ofen-Teer.

Die Abhängigkeiten Dichte-Siedekennziffer und Parachor-Siedekennziffer zeigen in der Reihenfolge der Teere auch hier wieder dasselbe Bild wie die Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer. Sie wurden deshalb nicht in einer besonderen Abbildung dargestellt.

Aus den verhältnismäßig geringen Abweichungen, die die Cetenzahlen verschiedener Teere aufweisen, ergibt sich die Möglichkeit, eine mittlere Kurve aufzustellen, aus der mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2 für die niedrigen, von $\pm$ 4 für die hohen Siedekennziffern die Cetenzahl eines Braunkohlen-Dieselkraftstoffes allein aus seiner Siedekennziffer entnommen werden kann (Abb. 6).

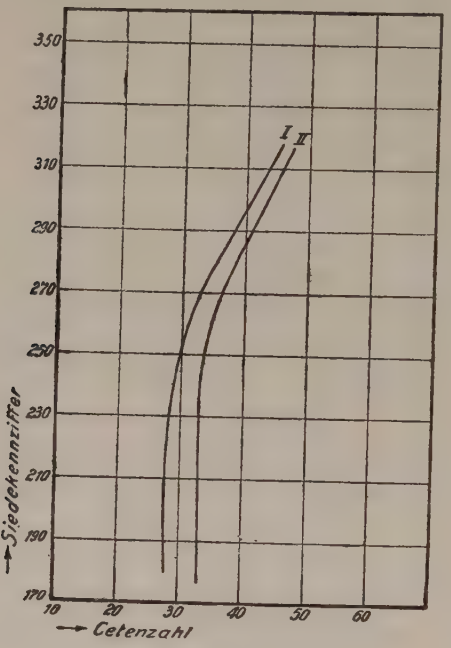


Abbildung 6.

Kurven zur Ermittlung der Cetenzahl von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen aus ihrer Siedekennziffer bei Vakuumdestillation der Teere.

I = kreosothaltige Fraktionen.

II = entkreosotierte Fraktionen (Neutralöle).

4. Teilergebnis.

Es geht aus der Lage der Kurven hervor, daß eine Abhängigkeit der Zündwilligkeit der Kraftstoffe von dem Braunkohlenschwelver-

fahren nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. Zwar ergeben sich Unterschiede in der Zündwilligkeit der Kraftstoffe der verschieden geschwelten Teere; sie zeigen, daß der vorbehandelte Rolleofen-Teer II dieselmotorisch brauchbarere und der kreosothaltige Geißenofen-Teer III weniger brauchbare Oele liefern als die anderen Teere, jedoch sind diese Unterschiede nicht groß genug, um einen wesentlichen Einfluß des Schwelverfahrens auf die Cetenzahlen nachweisen zu können.

IV. Der Einfluß der Destillationsbedingungen auf die Güte von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen.

Die bisher untersuchten Kraftstoffe waren durch Destillation von Braunkohlenteeren im Vakuum gewonnen worden. Diese Art einer schonenden Destillation entspricht der in der Industrie angewandten; sie begünstigt die Paraffinausbeuten und verhindert allzu große Verluste an gasförmigen Produkten.

Vom Standpunkt der Gewinnung möglichst zündwilliger Dieselkraftstoffe aus fragt es sich aber, ob nicht durch eine Veränderung der Destillationsbedingungen eine Güteverbesserung der Kraftstoffe erzielt werden kann. Da mit zunehmendem Druck und der damit verbundenen Steigerung der Temperatur in der Destillationsblase eine Spaltung der Paraffine zu erwarten ist, könnte angenommen werden, daß eine Verbesserung der Zündwilligkeit der entstehenden Fraktionen gegenüber der Vakuumdestillation bewirkt wird; Voraussetzung hierfür ist, daß nicht eine zu weitgehende Spaltung zu niedrigsiedendem Braunkohlenbenzin führt, sondern daß man hierbei Kohlenwasserstoffe mittlerer Siedetemperatur, gegebenenfalls die besonders zündwilligen Paraffine mittlerer Kettenlänge erhält. Für eine solche Zündwilligkeitsverbesserung scheint die Tatsache zu sprechen, daß bei mittleren Temperaturen eine Spaltung des Moleküls in der Mitte der Kette, etwa nach dem Schema erfolgt (19):

$$CH_3—(CH_2)_5—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3—CH=CH_2+CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Es wurden deshalb mehrere Teere *bei Atmosphärendruck destilliert,* in volumengleiche Fraktionen geschnitten und die zur Cetenzahlbestimmung nötigen Kennzahlen gemessen (Anhang: Tab. IX bis XI). Die destillierten Teere waren:

1. ein Rolle-Ofen-Teer (in den Abbildungen mit V bezeichnet),
2. ein Geißen-Ofen-Teer (in den Abbildungen mit VI bezeichnet),
3. ein Spülgasteer (in den Abbildungen mit VII bezeichnet),

und zwar die gleichen Teere wie bei der Vakuumdestillation (IV, III und I), so daß sich ohne Schwierigkeit ein Vergleich mit den Destil-

lationsprodukten derselben Teere bei Vakuumdestillation anstellen ließ. Da Kraftstoffe aus Teeren aller gebräuchlichen Schwelverfahren untersucht wurden, konnten auch unter diesen Destillationsbedingungen die Ergebnisse über den Zusammenhang von Schwelverfahren und Zündwilligkeit überprüft werden.

1. Destillation der Schwelteere.

Bei der Destillation unter Atmosphärendruck wurde die Seite 19 beschriebene Apparatur, jedoch ohne Vakuumanschluß, benutzt. In der Kühlvorrichtung nicht kondensierte Dämpfe wurden aus der Vorlage abgesaugt und durch eine in Eis stehende Kühlflasche geleitet, um auch die Reste an leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen zu gewinnen, zu deren Kondensation das Luftkühlrohr allein nicht ausgereicht hatte. Diese geringen Kondensatmengen wurden jeweils zur übrigen Fraktion gegeben. Es traten bei der Destillation einige Schwierigkeiten durch starken Siedeverzug auf, solange noch Wasser im Teer enthalten war. In einem Falle mußte zunächst ein schwaches Vakuum angelegt werden, das aufgehoben wurde, sobald alles Wasser abdestilliert war.

2. Untersuchung der kreosothaltigen Fraktionen der Normaldruck-Destillation.

Vergleicht man die Cetenzahlen der bei der Destillation unter Atmosphärendruck erhaltenen Kraftstoffe mit den entsprechenden Werten bei gleichen Siedekennziffern der durch Vakuumdestillation erhaltenen Kraftstoffe, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Mit steigender Siedekennziffer vergrößert sich die Differenz der Cetenzahlen zugunsten der bei Atmosphärendruck destillierten Kraftstoffe. Der Höchstunterschied beträgt bei dem Rolleofen-Teer 3 Cz, beim Geißenofen-Teer 4,5 Cz und beim Spülgas-Teer 5,5 Cz bei den höchsten Siedekennziffern (Zahlentafel 4).

Zahlentafel 4.

Siedekennziffer	Vergleich von Cetenzahlen der kreosothaltigen Fraktionen aus den Teeren					
	IV	V	III	VI	I	VII
190	28,5	28,5	25,0	27,5	28,5	30,0
220	28,5	28,5	25,0	27,5	28,5	30,5
250	29,5	31,5	27,0	30,0	31,0	32,5
270	32,5	34,0	30,0	33,0	34,5	35,5
290	37,0	38,5	34,0	37,0	39,0	41,0
310	42,0	45,0	39,5	44,0	43,5	49,0

IV = Rolle-Ofen-Teer im Vakuum destilliert,
V = Rolle-Ofen-Teer bei Normaldruck destilliert,
III = Geißen-Ofen-Teer im Vakuum destilliert,
VI = Geißen-Ofen-Teer bei Normaldruck destilliert,
I = Spülgasteer im Vakuum destilliert,
VII = Spülgasteer bei Normaldruck destilliert.

Es ist dies ein den Erwartungen entsprechendes Ergebnis; denn erst bei höheren Temperaturen kann eine Spaltung eintreten, also eine Verbesserung der Cetenzahlen erreicht werden. Jedoch ist der Unterschied zwischen den erhaltenen Werten bei den verschiedenen Verfahren so gering, daß ein Uebergang von der Vakuumdestillation zur Atmosphärendruckdestillation kaum gerechtfertigt erscheint, besonders deshalb nicht, weil ja die Spaltung auf Kosten des Paraffins unter verlustbringender Spaltgasbildung vor sich geht.

Vergleicht man einmal die mengenmäßige Ausbeute der bei 20°C noch flüssigen Kraftstoffe bei den beiden Destillationsmethoden, so zeigt sich, daß im allgemeinen bei der Atmosphärendruck-Destillation eine Fraktion mehr gewonnen wird. Beim Rolleofen-Teer wurden bei gleichen Mengen an Ausgangsmaterial 10 statt 9, bei dem sehr viel paraffinreicheren Geißenofen-Teer 6 statt 5 volumengleiche Fraktionen erhalten. Die stattfindende Spaltung wirkt sich also mehr zugunsten der Quantität als der Qualität aus.

Da bei der Spaltung neben Druck und Temperatur auch die Spaltzeit eine Rolle spielt, so scheint es, also ob während einer Destillation bei Atmosphärendruck der Teer nicht lange genug dem Einfluß hoher Temperaturen ausgesetzt ist, um in bemerkenswerter Weise einer Molekülspaltung unterworfen zu werden. Außerdem erfolgt möglicherweise bei den höchsten erreichten Temperaturen eine Spaltung derart, daß lange Paraffinketten in kürzere aufge-

spalten werden, die entstehenden Spaltprodukte aber nicht flüssig, sondern noch fest sind. Für eine solche Spaltung spricht die Tatsache, daß bei der Atmosphärendruckdestillation die Destillationstemperatur in der Blase nach Durchlaufen eines Höchstwertes wieder langsam absank und die Destillationsprodukte bei Zimmertemperatur nach wie vor fest waren. Ein derartiges Maximum kennzeichnet bei Oeldestillationen allgemein den Beginn einer thermischen Zersetzung und wird durch das Uebergehen neugebildeter Spaltsücke von niedrigerem Siedepunkt hervorgerufen. Es wurden an diesen höchsten Fraktionen Stockpunktbestimmungen vorgenommen, die dasselbe Bild, Anstieg bis zum Höchstwert und Wiederabsinken des Stockpunktes, zeigten.

Ein Zusammenhang zwischen Zündwilligkeit und Schwelverfahren konnte bei der Atmosphärendruckdestillation genau so wenig nachgewiesen werden wie bei der Vakuumdestillation. Die erhaltenen Kurven der verschiedenen Teere lagen hier sogar noch näher beieinander, und der Höchstunterschied betrug nur 5 Cz (Abb. 7; Zahlentafel 4).

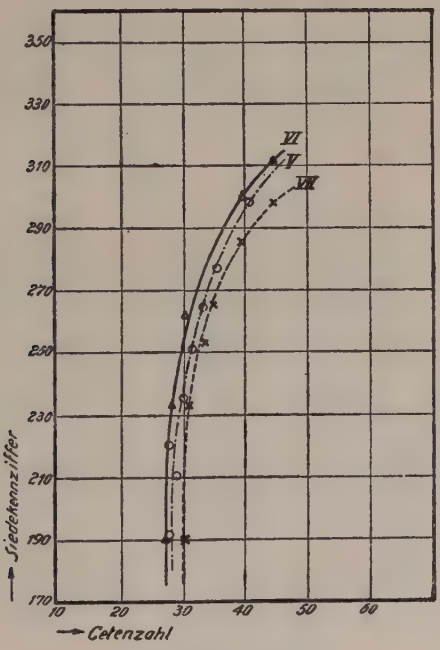


Abbildung 7.

Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei Normaldruckdestillation der Teere.

3. *Untersuchung der entkreosotierten Fraktionen der Normaldruck-Destillation.*

Auch die durch Normaldruck-Destillation gewonnenen Fraktionen wurden, wie auf S. 24 beschrieben, entkreosotiert, worauf die erforderlichen Kennzahlen der erhaltenen Neutralöle gemessen wurden (Anhang: Tab. XII—XIV). Eine wesentliche Veränderung des Kreosotgehaltes der einzelnen kreosothaltigen Fraktionen der Atmosphärendruckdestillation gegenüber der Vakuumdestillation konnte nicht festgestellt werden. Gewisse Schwankungen erklären sich teilweise wohl schon aus der Ungenauigkeit der Kreosotbestimmung nach der Differenzmethode.

Ein Vergleich mit dem bei der Vakuumdestillation gewonnenen Neutralöl ergibt bei Rolle-, Geißenofen- und Spülgasteeren bessere Werte der Normaldruck-Fraktionen. Der Höchstunterschied beträgt auch jetzt 5 Cz (Zahlentafel 5).

Vergleicht man die Cetenzahlen der nach verschiedenen Schwelverfahren gewonnenen Neutralöle der Normaldruck-Destillation

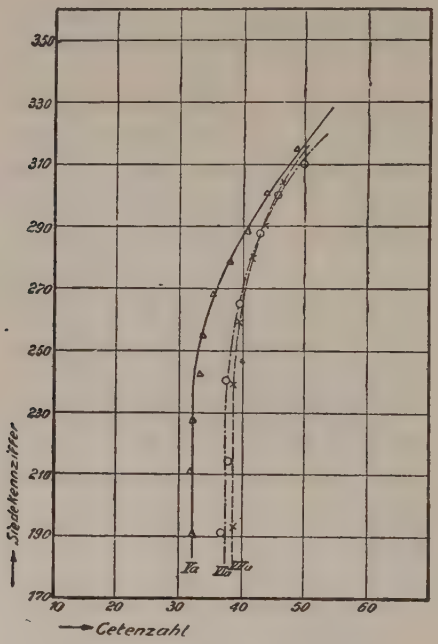


Abbildung 8.

Abhängigkeit Cetenzahl-Siedenkennziffer der Neutralölfraktionen von Braunkohlen-Dieselkraftstoffen bei Normaldruckdestillation der Teere.

untereinander, so ergibt sich eine größte Abweichung von 6 Cz. Jedoch liegen, im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen, diese größten Unterschiede bei den Neutralölen der Atmosphärendruck-Destillation nicht bei den hohen, sondern gerade bei den niedrigen Siedekennziffern (Abb. 8; Zahlentafel 5).

Zahlentafel 5.

Siedekennziffer	Vergleich von Cetenzahlen der Neutralöl-Fraktionen aus den Teeren					
	IVa	Va	IIIa	VIa	Ia	VIIa
190	31,0	31,5	32,5	35,5	33,0	37,5
220	31,0	32,0	32,5	37,0	33,0	37,5
250	31,5	33,5	33,0	38,5	33,5	39,0
270	33,5	37,0	35,5	40,5	37,0	41,0
290	37,5	41,5	39,5	43,5	41,5	43,5
310	43,0	47,5	44,0	49,0	46,0	48,0

IVa = Rolle-Ofen-Teer im Vakuum destilliert,
Va = Rolle-Ofen-Teer bei Normaldruck destilliert,
IIIa = Geißen-Ofen-Teer im Vakuum destilliert,
VIa = Geißen-Ofen-Teer bei Normaldruck destilliert,
Ia = Spülgasteer im Vakuum destilliert,
VIIa = Spülgasteer bei Normaldruck destilliert.

4. Teilergebnis.

Im ganzen wird also durch die Destillation der Teere bei Normaldruck eine zwar erkennbare, aber nicht wesentliche Gütesteigerung der erhaltenen Diesel-Kraftstoffe gegenüber der Vakuumdestillation erzielt. Wahrscheinlich wird es möglich sein, durch eine Destillation mit Ueberdruck infolge erhöhter Aufspaltung noch bessere Ergebnisse zu erhalten. Eine solche mäßige Spaltung muß jedoch dann so gelenkt werden, daß sie nicht zur Bildung von Benzinen führt, die im Sinne einer erhöhten Dieselkraftstoffgewinnung unerwünscht wäre.

V. *Die Abhängigkeit der Zündwilligkeit von der Siedekennziffer bei Braunkohlen-Dieselkraftstoffen.*

Bei den oben besprochenen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Schwelverfahren und der motorischen Eignung der Kraftstoffe wurden Kurven der Teerfraktionen im Koordinatensystem Siedekennziffer-Cetenzahl miteinander verglichen.

Diese Abhängigkeit Siedekennziffer-Cetenzahl ist nun an sich insofern von besonderem Interesse, als in der vorliegenden Arbeit die erforderlichen Kennzahlen fortlaufend für die verschiedenen Fraktionen eines Teeres gemessen wurden; es ergibt sich also die Möglichkeit festzustellen, wie sich die Güte der erhaltenen Kraftstoffe mit ihrer Siedetemperatur verändert; da mehrere Teere verschiedener Gewinnungsart destilliert wurden, kann weiterhin auch die Frage beantwortet werden, ob die ermittelten Abhängigkeiten allgemein gültig sind.

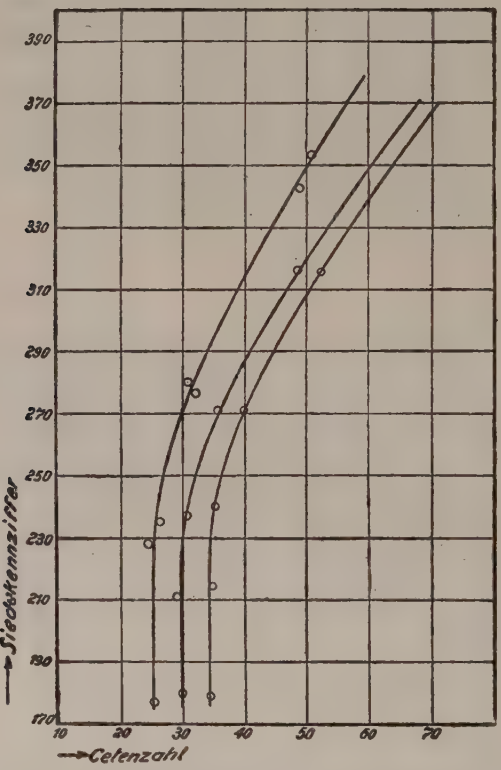


Abbildung 9.

Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer für Fraktionen verschieden geschwelter Braunkohlenteere.

Trägt man die Cetenzahlen der einzelnen Fraktionen als Funktion ihrer Siedekennziffern auf (Abb. 9) und verbindet die gewonnenen Punkte, so erhält man für die Fraktionen eines Teeres ein Kurvenbild, bei dem die Cetenzahlen der leichtesten Fraktionen bis zu einer Siedekennziffer von 230—240 bis auf kleine Schwankungen unverändert bleiben und erst oberhalb dieser Grenze stärker zunehmen, um dann von der Siedekennziffer 280 ab ihren Anstieg fast linear fortzusetzen.

Die Kurven für die Abhängigkeit Siedekennziffer-Cetenzahl verlaufen also für die entsprechenden Fraktionen verschiedener Teere insofern gleichartig, als die Siedekennziffern 230—240 und 280 für alle untersuchten Ausgangsstoffe charakteristisch sind. Das entstandene Kurvenbild erklärt sich weiter bei Betrachtung der folgenden Ueberlegungen: Eine Veränderung des Zündverhaltens im Dieselmotor kann im wesentlichen durch drei für die Zündwilligkeit besonders maßgebende Faktoren hervorgerufen werden:

1. durch die Gemischbildung
2. durch die Verdampfung
3. durch die Zersetzung (20).

Zu 1: Die Art der Gemischbildung, d. h. des Verhältnisses von feinsten, molekular verteilten Kraftstoffteilchen und größeren, bereits meßbaren Tröpfchen, bildet, da hierfür der Einspritzdruck, die Form der Einspritzdüse und die Ausgestaltung des Verbrennungsraumes maßgebend sind, vorwiegend ein motortechnisch-mechanisches, kein chemisch-analytisches Problem.

Zu 2: Die Frage der Verdampfung spielt hauptsächlich bei höheren Fraktionen mit niedrigem Dampfdruck eine Rolle. Im übrigen wird die zum Einleiten der Zündung nötige geringe Dampfmenge bei den im Motor herrschenden hohen Temperaturen im allgemeinen leicht gebildet werden.

Zu 3: Das wichtigste Merkmal für die Zündfähigkeit im Motor ist die *Zerfallsneigung* der Kraftstoffmoleküle (Thermostabilitätstheorie) (21). Körper mit verzweigten Ketten, Doppelbindungen und konjugierten Bindungen fördern die Zündung nicht, wohl aber Paraffine, Olefine und Fettsäuren mit geraden oder wenig verzweigten Ketten. Ausschlaggebend ist die Neigung zum Zerfall.

Eine Erhöhung der Cetenzahlen von Teerfraktionen ist also im vorliegenden Falle dann zu erwarten, wenn ihr Paraffingehalt, ihre „Paraffinität", zunimmt, d. h. bei Temperaturen über 270°; dies entspricht, in Uebereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen, einer Siedekennziffer von über 230.

Daß die Verbesserung der Cetenzahl hauptsächlich einem höheren Paraffingehalt der schwereren Fraktionen zu verdanken ist, beweist eine *vorherige Entparaffinierung* und anschließende Cetenzahl-Untersuchung von Kraftstoffen. Es wurde aus den höchstsiedenden Fraktionen zweier Teere (Spülgasteer und entkreosotierter vorbehandelter Rolleofenteer) das Paraffin bei 18°C durch Auskristallisieren ausgeschieden und in der üblichen Weise mittels Filterpresse entfernt; dann wurden die Kennzahlen der nunmehr leichter flüssigen Fraktionen gemessen und für ihre Cetenzahlen weit niedrigere Werte gefunden. Trägt man (Abb. 10) die Abhängigkeit

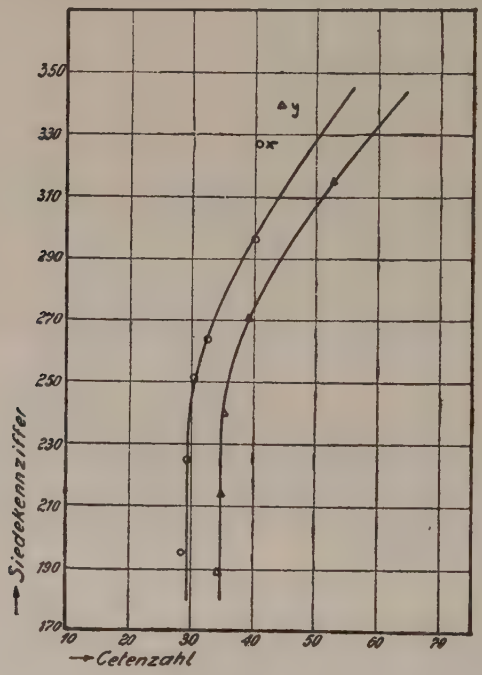


Abbildung 10.

Abhängigkeit Cetenzahl-Siedekennziffer für die Fraktionen von Braunkohlenschwelteeren.

Die höchstsiedenden Fraktionen x und y sind bei 18° C entparaffiniert.

Cetenzahl-Siedekennziffer der Fraktionen dieser beiden Teere auf und verbindet die so erhaltenen Kurvenpunkte durch eine Linie, so findet man, daß die die entparaffinierten Fraktionen bezeichnenden Punkte x und y weit außerhalb der Kurven, nach der Seite der niedrigen Cetenzahlen verschoben, liegen.

Nach Abb. 9 und nach den Ausführungen auf S. 34—36 könnte man annehmen, daß mit steigender Siedekennziffer auch die Cetenzahl weiter anwächst. Dies ist aber aus folgendem Grunde nicht der Fall: die Zündwilligkeit der hohen Fraktionen, die mit steigendem Paraffingehalt weiter zunehmen müßte, wird durch die sich gleichzeitig bemerkbar machende schwerere Verdampfbarkeit der Kraftstoffe beeinflußt. Es wird also bei Siedekennziffern von etwa 400 zur Ausbildung eines Kurvenmaximums kommen und bei höheren Siedekennziffern wieder ein Abfall der Zündwilligkeit, d. h. ein Abnehmen der Cetenzahlen, eintreten.

Unter Berücksichtigung des sich so ergebenden Kurvenbildes fragt es sich nun, welche Fraktionen sich zündtechnisch besonders gut für den Motor eignen. Hierbei spielen neben der Größe des Zündverzuges auch Viskosität und Stockpunkt der Kraftstoffe eine Rolle. Ein Kraftstoff mit sehr hoher Cetenzahl wird gegebenenfalls deshalb unbrauchbar sein, weil er infolge eines zu hohen Stockpunktes bei niedrigen Außentemperaturen Kraftstoff-Zuleitungen, -Filter und -Düsen verstopfen kann. Am günstigsten werden sich also Kraftstoffe mit einer mittleren Siedekennziffer von 280—350 verhalten, die bereits hohe Cetenzahlen aufweisen, deren Verdampfbarkeit aber noch nicht beeinträchtigt ist, und deren Stockpunkte tief genug sind.

Die ungeigneteren niederen und die fast unbrauchbaren höchsten Fraktionen können durch Mischen miteinander verbessert werden. Während die Paraffinarmut der leichteren Fraktionen durch den hohen Paraffingehalt der schweren ausgeglichen und dadurch gleichzeitig ein brauchbarer Stockpunkt erhalten wird, wird die infolge ihrer niedrigen Verdampfbarkeit mangelhafte Zündwilligkeit der hohen Fraktionen durch die leicht verdampfenden Bestandteile der niedrig siedenden Fraktionen aufgehoben. Es ergibt sich bei solchen Mischungen ein Kraftstoff mit sehr brauchbaren motorischen Eigenschaften.

Zweckmäßig wird man also bei der Teerdestillation das Destillat in drei Fraktionen auffangen, von denen die erste eine Höchstsiede-

temperatur von etwa 300°C, die zweite eine solche von etwa 400°C hat, während die dritte aus den oberhalb 400°C übergehenden Produkten besteht. Die mittlere der drei Fraktionen ist ein guter Dieselkraftstoff, während die erste und dritte durch gegenseitiges Mischen einen solchen ergeben.

Teilergebnis.

Es ist für die Gewinnung hochwertiger Dieselkraftstoffe von ausschlaggebender Wichtigkeit, auf die Siedekennziffer der Produkte zu achten; denn die als besonders gut nachgewiesene Lage der Siedekennziffern im Bereiche 280—350 verbürgt nicht nur eine befriedigende Cetenzahl, sondern auch einen nicht zu hohen Stockpunkt, wobei es gleichgültig ist, ob der Kraftstoff dieser Siedekennziffer ein unmittelbares Teerdestillat oder eine Mischung für sich allein ungeeigneter Fraktionen ist.

C. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Siedekennziffer von paraffinreichen Schwelteerfraktionen im Vakuum entwickelt und eine Umrechnungstafel aufgestellt, die es gestattet, die durch Vakuumdestillation bestimmten Siedekennziffern in die entsprechenden Werte der normalen Engler-Destillation zu überführen.
2. Es wurde untersucht, ob die Schwelart der Braunkohle einen Einfluß auf die Zündwilligkeit der Braunkohlen-Dieselkraftstoffe hat. Obwohl sich die Kraftstoffe der verschiedenen Schwelteere in ihrer Güte unterscheiden, sind diese Unterschiede doch zu gering, um einen unmittelbaren Einfluß nachweisen zu können, zumal geringe Unterschiede auch durch die verschiedene Herkunft der Kohle hervorgerufen werden können.
3. Es wurde eine mittlere Kurve für die Cetenzahl-Siedekennziffer Abhängigkeit der aus Schwelteer gewonnenen Dieselkraftstoffe

aufgestellt, aus der sich mit einer Genauigkeit von ± 2 bis ± 4 Cz die Cetenzahl für kreosothaltige und kreosotfreie Dieselkraftstoffe aus der Siedekennziffer entnehmen läßt.

4. Es wurde der Einfluß der Destillationsbedingungen auf die Güte von Dieselkraftstoffen untersucht und gefunden, daß bei einer Destillation unter normalem Druck die höheren Fraktionen infolge Spaltung gegenüber der Vakuumdestillation verbessert werden; auch werden hierbei größere Ausbeuten erhalten. Die erzielten Vorteile sind jedoch zu gering, um einen grundsätzlichen Uebergang zur Normaldruckdestillation mit ihren größeren Verlusten an Spaltgasen und geringeren Paraffinausbeuten zu rechtfertigen.
5. Die Aufstellung einer Abhängigkeit Siedekennziffer-Cetenzahl ermöglicht Aussagen darüber, wie die Fraktionen einer Teerdestillation zur Erzielung hochwertiger Dieselkraftstoffe am besten geschnitten werden. Der gleichartige Verlauf der Kurven verschiedener Teere macht diese Aussagen allgemein gültig. Durch Mischen können auch die zündtechnisch minderwertigen Fraktionen veredelt werden, wobei die Mischungen dann ebendie für gute Dieselkraftstoffe charakteristischen Siedekennziffern aufweisen.

D. Anmerkungen und Fachschrifttum.

1. Brennstoffchemie: Wirtschaftsteil, Bd. 17, Nr. 2, 5—8, 1936, sowie private Angaben von Dr. Heinze.
2. *A. Thau:* Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Halle 1927.
   R. Heinze: Neue Verfahren zur Veredlung von Brennstoffen. Leipzig 1931.
3. *A. Thau:* s. Anm. 2.
4. *K. A. Redlich* und Mitherausgeber: Entstehung, Veredlung und Verwertung der Kohle. Berlin 1930. S. 125 ff.
5. *A. Thau:* Brennstoff- und Wärmewirtschaft. 1935. Heft 10.
6. D.R.P. 232 657 (1910); D.R.P. 302 398; *E. Graefe:* Die Braunkohlenteerindustrie. 2. Aufl. Halle 1922. S. 70.
7. *G. D. Boerlage* und *J. J. Broeze:* Engineering 132 (1931) S. 603,687, 755.
   G. D. Boerlage und *J. J. Broeze:* S.A.E. Journal 30/31 (1932) S. 283.
8. *S. Sugden:* Journ. chem. Soc. London 125, 1177 (1924).
9. *Wa. Ostwald:* Autotechnik 13, Nr. 9, 10 (1924).
10. *R. Heinze* und *M. Marder:* Oel und Kohle/Erdöl und Teer 11, Nr. 36, S. 724—728.
    Statt der in dieser Veröffentlichung angegebenen Formel:
    $$Cz = Cz_{290} - (290 - Kz) \cdot 0{,}3 + 0{,}33 \cdot K$$
    wurde die vorn angeführte Formel verwendet, da sich nach neueren Arbeiten der Autoren mit den Faktoren 0,25 statt 0,3 und 0,5 statt 0,33 für jedes Prozent Kreosot, eine bessere Uebereinstimmung der analytischen Werte mit den motorischen Messungen ergab.
11. Vgl. Normblatt Din — D V M 3653.
12. *M. Marder:* Oel und Kohle/Erdöl und Teer 11, 1, 1935, S. 4.
13. *A. Sippel:* Angewandte Chemie 42, Nr. 34 (1929).
14. *L. Ubbelohde:* Petroleum, 29, Heft 22, Beilage (1933).
15. *D. Holde:* Kohlenwasserstofföle und Fette. 7. Aufl. Berin 1933. S. 538.
16. *D. Holde:* Kohlenwasserstofföle u. Fette. 7. Aufl. Berlin 1933. S. 48 ff.
17. Siehe z. B. *M. Marder* und *H. Hopf:* Oel und Kohle/Erdöl und Teer 11, 1935, S. 41—43.
18. Vgl. Anm. 15.
19. *R. Fussteig:* Theorie und Technik des Krackens. Berlin 1935.
20. *G. D. Boerlage* und *J. J. Broeze:* VDI Forschungsheft 366.
21. Der von *Boerlage* und *Broeze* geprägte Ausdruck: „Thermostabilität" scheint nicht sehr glücklich gewählt, da es sich um die Zerfallsneigung bei höheren Temperaturen, also um eine „Therrmolabilität" handelt.

E. Anhang.

Tabellen der gemessenen physikalischen Daten und der aus ihnen nach den auf S. 12—14 gegebenen Vorschriften berechneten Werte von Oberflächenspannung, Parachor und Cetenzahl.

Als Eichkurve zur Ermittlung der Cetenzahl bei der Siedekennziffer 290 aus dem Parachor wurde die in „Oel und Kohle“ 11, Nr. 36, S. 724 ff. (10) enthaltene Abbildung der Abhängigkeit Parachor-Cetenzahl benutzt.

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

Frakt.	=	Fraktion
Dest. °C	=	Destilliert bis °C
P	=	Druck bei der Destillation in mm Hg.
Kz	=	Siedekennziffer
d_{20}	=	Dichte bei 20°C
h_{20}	=	Steighöhe bei 20°C
δ	=	Oberflächenspannung
p_{20}	=	Parachor bei 20°C
Cz	=	Cetenzahl

Tabelle I (Spülgasteer).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
I_1	115	25	195	0,87906	3,340	28,155	2,620	14	27
I_2	150	30	225	0,90557	3,432	29,746	2,578	16	27
I_3	158	15	251	0,91632	3,466	30,375	2,562	10	32
I_4	180	18	264	0,92077	3,499	30,796	2,558	11	33
I_5	200	18	296	0,92593	3,528	31,205	2,552	12	42
I_6	220	15	327	0,93070	3,564	31,666	2,548	12	48

Tabelle II (vorbehandelter Rolle-Ofen-Teer).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
II_1	103	27	180	0,85784	3,574	27,334	2,665	9	31
II_2	131	32	211	0,88817	3,641	28,834	2,609	12	31
II_3	153	32	237	0,90150	3,692	29,676	2,589	10	32
II_4	184	27	271	0,91142	3,735	30,350	2,575	8	36
II_5	207	22	316	0,91314	3,783	30,800	2,580	8	48
II_6	244	22	340	0,92929	3,437	28,478	2,486	8	57

Tabelle III (Geißen-Ofen-Teer).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
III_1	94	18	177	0,86990	3,567	27,666	2,6364	12	25
III_2	125	19	228	0,92457	3,648	30,073	2,5327	21	24
III_3	138	24	235	0,92260	3,681	30,300	2,5426	18	27
III_4	170	18	276	0,94079	3,686	30,920	2,5210	18	33
III_5	178	18	280	0,94256	3,692	31,029	2,5039	18	31
III_6	205	19	342	0,94415	—	—	2,5116	21	49
III_7	224	19	353	0,94400	—	—	2,5162	16	52

Tabelle IV (Rolle-Ofen-Teer).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
IV_1	113	34	181	0,85926	3,593	27,538	2,6656	6	28
IV_2	123	29	206	0,88409	3,630	28,614	2,6160	8	28
IV_3	137	28	224	0,90078	3,681	29,565	2,5886	12	29
IV_4	151	29	240	0,91046	3,693	29,980	2,5700	10	29
IV_5	173	33	260	0,91783	3,735	30,564	2,5618	8	32
IV_6	175	27	273	0,92357	3,754	30,913	2,5678	8	33
IV_7	189	25	290	0,92808	3,769	31,188	2,5522	6	36
IV_8	206	25	305	0,92997	3,782	31,360	2,5596	6	42
IV_9	214	24	318	0,92967	3,800	31,499	2,5482	8	44

Tabelle V (Spülgasteer entkreosotiert Ia).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
Ia	115	25	196	0,85317	3,670	27,918	2,6942	35
Ib	150	30	228	0,88310	3,739	29,440	2,6378	33
Ic	158	15	254	0,90034	3,780	30,344	2,6068	35
Id	180	18	274	0,90575	3,801	30,967	2,5986	38
Ie	200	18	303	0,91027	3,839	31,158	2,5954	44
If	220	15	329	0,91400	3,873	31,562	2,5932	50

Tabelle VI (vorbehandelter Rolle-Ofen-Teer entkreosotiert IIa).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
IIa	103	27	179	0,83813	3,617	27,028	2,7206	36
IIb	131	32	214	0,86437	3,698	28,500	2,6730	36
IIc	153	32	240	0,88429	3,751	29,575	2,6371	36
IId	184	27	271	0,89577	3,791	30,278	2,6186	41
IIe	207	22	315	0,89619	3,853	30,786	2,6284	53

Tabelle VII (Geißen-Ofen-Teer entkreosotiert IIIa).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
IIIa	94	18	181	0,84176	3,631	27,253	2,7142	34
IIIb	125	19	234	0,88601	3,735	29,505	2,6305	34
IIIc	138	24	240	0,89516	3,762	30,027	2,6150	32
IIId	170	18	283	0,90850	3,809	30,853	2,5942	38
IIIe	178	18	285	0,91137	3,811	30,969	2,5884	37
IIIf	205	19	347	0,91060	—	—	2,6004	55
IIIg	224	19	358	0,91490	—	—	2,5874	56

Tabelle VIII (Rolle-Ofen-Teer entkreosotiert IVa).

Frakt.:	Dest. °C	P mm	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
IVa	113	34	179	0,84637	3,615	27,281	2,7002	31
IVb	123	29	206	0,86710	3,675	28,412	2,6626	32
IVc	137	28	225	0,88393	3,715	29,277	2,6316	31
IVd	151	29	241	0,89628	3,746	29,936	2,6098	31
IVe	173	33	259	0,90580	3,772	30,463	2,5936	33
IVf	175	27	273	0,91198	3,790	30,818	2,5835	34
IVg	189	25	289	0,91599	3,813	31,141	2,5790	37
IVh	206	25	305	0,91746	3,828	31,315	2,5785	43
IVi	214	24	345	0,91748	3,843	31,438	2,5808	55

Tabelle IX (Rolle-Ofen-Teer V, Normaldruckdestillation).

Frakt.:	Dest. °C	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
V_1	210	191	0,86891	3,579	27,737	2,6410	8	27
V_2	224	210	0,88633	3,639	28,756	2,6128	11	28
V_3	235	221	0,89611	3,660	29,242	2,5950	10	27
V_4	250	235	0,90434	3,695	29,791	2,5835	11	30
V_5	263	252	0,91086	3,723	30,236	2,5743	9	32
V_6	273	264	0,91556	3,739	30,524	2,5671	8	34
V_7	283	277	0,91823	3,759	30,774	2,5651	8	35
V_8	294	283	0,91616	3,746	30,601	2,5670	6	35
V_9	303	298	0,91957	3,780	30,993	2,5658	7	41
V_{10}	309	311	0,91843	3,793	31,059	2,5705	7	46
V_{11}	303	314	0,91324	—	—	—	6	46

Tabelle X (Geißen-Ofen-Teer VI Normaldruckdestillation).

Frakt.:	Dest. °C	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
VI_1	222	190	0,87432	3,523	27,463	2,6186	14	27
VI_2	254	233	0,90972	3,620	29,361	2,5589	18	28
VI_3	279	261	0,91929	3,664	30,032	2,5465	17	30
VI_4	293	284	0,92590	3,707	30,602	2,5403	15	33
VI_5	294	299	0,92754	3,730	30,845	2,5410	14	39
VI_6	290	311	0,92742	—	—	—	12	45

Tabelle XI (Spülgasteer VII Normaldruckdestillation).

Frakt.:	Dest. °C	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Kreosot in %	Cz
VII_1	245	233	0,90843	3,628	29,385	2,5630	21	31
VII_2	267	253	0,91750	3,672	30,039	2,5516	21	34
VII_3	277	266	0,92104	3,714	30,498	2,5516	17	35
VII_4	290	285	0,92387	3,750	30,890	2,5518	17	39
VII_5	307	298	0,92459	3,760	30,996	2,5520	20	45

Tabelle XII
(Rolle-Ofen-Teer entkreosotiert Va, Normaldruckdestillation).

Frakt.:	Dest. °C	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
Va	210	191	0,85428	3,610	27,498	2,6805	33
Vb	224	211	0,86859	3,676	28,469	2,6593	33
Vc	235	227	0,87930	3,697	28,984	2,6388	33
Vd	250	242	0,88907	3,736	29,616	2,6238	34
Ve	263	255	0,89753	3,753	30,031	2,6084	34
Vf	273	268	0,90380	3,780	30,460	2,5993	35
Vg	283	279	0,90654	3,800	30,714	2,5970	37
Vh	294	288	0,90495	3,796	30,630	2,5995	41
Vi	303	301	0,90758	3,823	30,936	2,5985	44
Vk	309	315	0,90676	3,839	31,039	2,6030	48

Tabelle XIII

(Geißen-Ofen-Teer entkreosotiert VIa, Normaldruckdestillation).

Frakt.:	Dest. °C	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
VIa	222	191	0,84565	3,609	27,213	2,7008	37
VIb	254	240	0,87619	3,719	29,053	2,6497	38
VIc	279	265	0,89030	3,768	29,910	2,6268	39
VId	293	288	0,89962	3,800	30,480	2,6119	43
VIe	294	300	0,90315	3,825	30,803	2,6084	45
VIf	290	311	0,90387	—	—	—	50

Tabelle XIV (Spülgasteer entkreosotiert VIIa, Normaldruckdestillation).

Frakt.:	Dest. °C	Kz	d_{20}	h_{20}	δ	p_{20}	Cz
VIIa	245	239	0,87234	3,718	28,917	2,6584	38
VIIb	267	259	0,88612	3,753	29,651	2,6335	39
VIIc	277	278	0,89497	3,789	30,235	2,6201	42
VIId	290	290	0,89973	3,816	30,612	2,6144	44
VIIe	307	304	0,90322	3,833	30,867	2,6097	46

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg unter der Leitung von Herrn Dr. phil. habil. R. Heinze angefertigt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. Heinze, für die mir erteilten Anregungen und das bewiesene lebhafte Interesse herzlich zu danken. Auch seinem Assistenten, Herrn Dr. M. Marder, der mich bei meiner Arbeit bereitwilligst unterstützte, bin ich zu bleibendem Dank verpflichtet.

Curriculum vitae.

Ich, Heinz Heinemann, bin am 21. August 1913 zu Berlin als Sohn des Patentanwaltes Dr. Felix Heinemann und seiner Frau Edith, geborene Boehm, geboren. Ich bin deutscher Staatsangehörigkeit und jüdischer Religion.

Im Jahre 1919 wurde ich eingeschult, kam 1922 in die Sexta des Askanischen Gymnasiums und bestand Ostern 1931 am Vereinigten Askanischen und Tempelhofer Realgymnasium zu Berlin die Reifeprüfung.

Von da ab studierte ich bis zum Ende des Sommersemesters 1936 an der Universität Berlin Chemie und Physik und wurde zum Beginn des Wintersemesters 1936/37 an der Universität Basel immatrikuliert. Ich bestand im Sommersemester 1933 das erste Verbandsexamen und legte im Wintersemester 1934/35 und im Sommersemester 1935 die Prüfungen des zweiten Verbandsexamens ab. Dann begann ich unter der Leitung von Herrn Dr. phil. habil. R. Heinze mit der Anfertigung meiner Dissertation.

Ich besuchte Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bernoulli, Bodenstein, Brinkmann, Dessoir, Fichter, Heinze, Hertwig, Hertz, W. Lange, Leuchs, Nernst, Reichenbach, Sabalitschka, Schlenk, F. J. Schmidt, Spranger, Strauß, Terres, Tiede, W. Traube, Westphal, L. Wolf, denen allen ich zu großem Dank verpflichtet bin.